

1/5/5 Links

Derwent WPIX

(c) 2006 The Thomson Corp. All rights reserved.

000694742

WPI Acc No: 1970-31610R/197018

Method for melt moulding polyamides in presence pyrophospho  
- pyrophosphite

Patent Assignee: TORAY IND INC (TORA.)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 70011836	B				197018	B

Priority Applications (No Type Date): JP 6614929 A 19660312

Abstract (Basic): JP 70011836 B

Method comprises adding pyrophosphite (I) to polyamide (II) then melt-moulding. Thermal decomposition of polyamide and gelation is avoided with the addition of (I).

(I) is oxyphosphorus cpd. of formula: M<sub>2</sub>H<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (where M is pref. monovalent alkali metal or alkaline earth metal).

The amount of (I) added is selected according to the amount of terminal amino groups in (II). The addition is made before or after the

polymerisation of (II), or it is powdered over the chips after the polymerisation. The process is used pref. for polyhexamethylene adipamide, but is also applicable to other polyamides such as polyhexamethylene sebacamide, polyhexamethylene isophthalamide or poly-epsilon-capramide.

Title Terms: METHOD; MELT; MOULD; PRESENCE; PYROPHOSPHITE

Derwent Class: A24; E37

File Segment: CPI

25 H 62

25 H 05

42 D 11

## ⑩特許公報

昭45-11836

④公告 昭和45年(1970)4月28日

発明の数 1

(全4頁)

1

## ④ポリアミドの溶融成型方法

①特 願 昭41-14929

②出 願 昭41(1966)3月12日

③發明者 藤井滋

名古屋市西区万代町2の29

④出願人 東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2の2

代表者 広田精一郎

代理人 弁理士 篠田巖

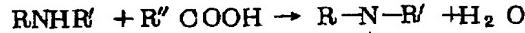
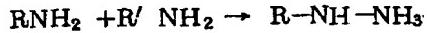
10

2

られないのが通常である。

熱分解反応はきわめて複雑であり、完全には解明されてはいないが、熱分解の初期反応は次のようにあることが認められている(たとえば、

5 B.Kamareek et al. Soc. Chem. Ind. Monograph 13.357 (1961))



反応式から明らかなように、熱分解はアミノ末端基量と密接な関係にある。本発明者はこのような理解からポリマーのアミノ末端基量に着目して検討した結果、亜リン酸塩の特異な挙動を見出した。

ポリマーの熱分解を評価する方法として溶剤に対する溶解性を比較する方法がよく用いられる。ポリヘキサメチレンアジパミドに対してはギ酸が好ましく用いられる。

20 一定温度でポリマーを溶融加熱していくと、ある時間で急激に溶解性が低下し、短時間の範囲で不溶となつてしまう。この時間をゲル化時間と称し、熱分解の程度の目安とする。

すなわち、ゲル化時間の短かいものほど熱分解しやすく、ゲル化時間の長いものほど熱分解しにくいポリマーであるということができる。

25 このような方法でポリヘキサメチレンアジパミドのアミノ末端基量とゲル化時間との関係を求めたのが第1図である。すなわち、きわめて良好な相関関係があり、アミノ末端基量が多いほど、ゲル化時間が短かく、熱分解しやすいということがわかる。このようなアミノ末端基の反応性に起因する熱分解反応において種々検討した結果、本発明者はビロ亜リン酸塩の添加によりゲル化時間が延長することを見出した。

30 この効果はビロ亜リン酸塩に特有のものであり、他のリンの化合物にはほとんどかかる効果を示さない。熱分解防止効果はビロ亜リン酸塩のビロ亜

## 図面の簡単な説明

第1図はポリアミドのアミノ末端基量とケル化時間との関係を第2図はポリアミドのアミノ末端基量とビロ亜リン酸ナトリウムの添加量との関係を示したものである。

## 発明の詳細な説明

本発明はポリアミドの溶融成型方法に関するものであり、さらに詳しくは本発明はポリアミドの溶融成型においてビロ亜リン酸塩を添加することにより熱分解を防止してゲル化を抑制することを特徴とする方法に関するものである。ここにビロ亜リン酸塩とは  $M_2 H_2 P_2 O_5$  で示されるオキシリン化合物であつてMは一価のアルカリ金属あるいはアルカリ土金属が好ましく、例えはビロ亜リン酸のナトリウム、カリウム、カリシウム、マグネシウム、ストロンチウム、バリウム、ないしは亜鉛などが挙げられる。

ヘキサメチレンジアミンとアジビン酸とから重合して得られるポリヘキサメチレンアジパミドは熱的にかなり不安定であることが知られている。

従来、ポリアミド繊維あるいはフィルムなどの成型品の熱や光に対する熱安定剤としてリン酸塩、ビロリン酸塩あるいは亜リン酸塩を用いることが知られている。しかし、これらの安定剤はこのようない溶融温度以下にある成型品に対しては有用であつても溶融成型時におけるごとく、溶融状態で長時間さらされる場合においては、その効果は見

3

4

リン酸イオンにあり、金属イオンの効果はあまり認められない。ピロアリン酸塩の添加量はポリアミドの末端のアミノ基の量によつて変更するのが好ましく、効果を示す添加量の範囲をピロアリン酸ナトリウムについて第2図に示した。ポリアミドのアミノ末端基の量に比例して添加量を増加させるのである。他のピロアリン酸塩の場合には第2図で示される添加量をモル比で換算した量とすればよい。添加はポリアミドの重合前ないしは重合時に添加するが、もしくは重合後チップにまぶす等の方法により行なわれる。

本発明はキサメチレンジアミンとアジピン酸とから得られるポリヘキサメチレンアジパミドに好ましく用いられるが、ポリヘキサメチレンセバカミド、ポリヘキサメチレンイソフタラミド、ポリ-ε-カブラミド等のポリアミドにも適用可能であり、ポリアミドの種類に限定されるものではない。勿論共重合ポリアミドないしは2種以上のポリマーブレンドにも適用が可能である。

成型方法は溶融成型であればいずれの方法でも適用可能であり、目的とする成形品としては繊維、フィルムないしはその他の成形品のいずれでもよいのは勿論である。特に繊維を目的とする場合本発明の効果は著しく發揮される。

本発明で示されるポリアミドのアミノ末端基量の測定はポリアミドをフエノールとエタノール1:1混合溶媒に常温で溶解したのちチモールブルーを指示薬としてN/50 HCl水溶液で適定し中和点を求める方法を採用した。

## 実施例の説明

## 実施例 1

8.5%ギ酸水溶液に常温で不溶となる状態をゲル化状態と判断し、熱分解の程度の目安を一定温度で加熱してゲル化するまでの時間(ゲル化時間)で求めた。

アミノ末端基量 $5.1 \times 10^{-5} \text{ mol/g}$ 、硫酸相対粘度2.60のポリヘキサメチレンアジパミドを窒素気流中で300℃に加熱し、ゲル化時間を求めた。

添加剤は水溶液とし、付着量が0.1%となるようにポリマを処理し、乾燥して試験した。

その結果を次の表で示す。

添 加 剂	ゲル化時間min
なし	220
フェニルホスホン酸ナトリウム	230
リン酸第一ナトリウム	220
ピロアリン酸ナトリウム	300
アリン酸ナトリウム	260

ピロアリン酸塩の顕著な効果が明らかである。

## 実施例 2

アミノ末端基量 $3.8 \times 10^{-5} \text{ mol/g}$ 、硫酸相対粘度2.58のポリヘキサメチレンアジパミドにピロアリン酸ナトリウムを一定量添加し、ゲル化時間の変化を調べた。

その結果を次の表で示す。

添 加 量 %	ゲル化時間min
なし	290
0.01	300
0.03	350
0.1	380
0.3	380
1.0	400

同じ試料を290℃、20min溶融し、硫酸相対粘度の変化を比較した。その結果を次の表で示す。

添 加 量 %	硫酸相対粘度
なし	2.60
0.01	2.60
0.03	2.59
0.1	2.59
0.2	2.51
0.5	2.30

すなわち、ゲル化時間を延長させるにはピロアリン酸ナトリウムを0.03%以上添加すればよいが、あまり多量に添加すると、重合度低下が起こるため、0.2%以下である必要がある。

このようにして、ポリマのアミノ末端基量を変えてゲル化時間と硫酸相対粘度の変化から、最適の添加量範囲を求めたのが第2図である。

## 実施例 3

アミノ末端基量 $5.1 \times 10^{-5} \text{ mol/g}$ 、硫酸相対粘度2.60のポリヘキサメチレンアジパミドを通常の溶融格子型紡糸機で長時間の連続紡糸を

行なつた。285℃の紡糸温度、平均滞留時間25minで紡糸を続けたところ20日後に溶融格子下のたまり部壁面には5mmのゲル化ポリマの層が生成していた。このゲル化ポリマは通常の溶剤に不溶であつた。しかるに、ピロ亜リン酸カリウムを0.1%添加して同様に紡糸したところ、20日後にはゲル化物の生成はほとんど認められず、40日後に観察したところ、2mmのゲル化ポリマ層が生成していたにすぎなかつた。

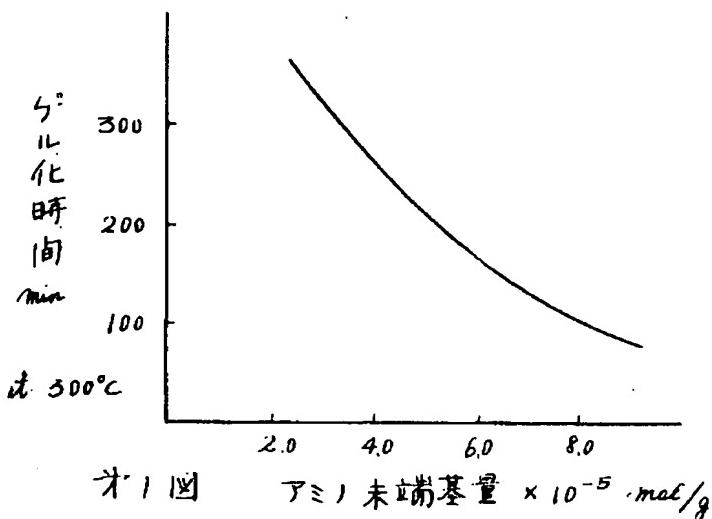
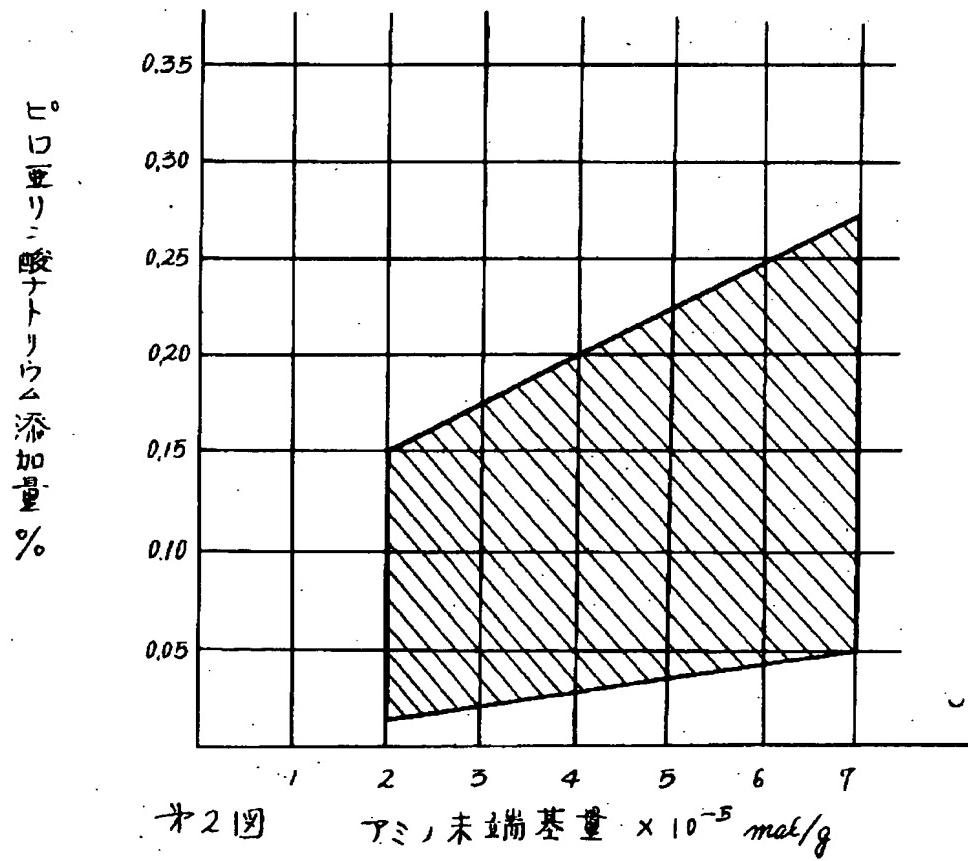
## 特許請求の範囲

1 ポリアミドにピロ亜リン酸塩を添加し、次い

でこれを溶融成型することを特徴とするポリアミドの溶融成型方法。

## 引用文献

- |                 |
|-----------------|
| 特 公 昭40-22748   |
| 英國特許 861354     |
| 英國特許 864701     |
| 米国特許 2630421    |
| 10 米国特許 2705227 |
| 獨國特許 1069380    |

オ1図 アミノ末端基量  $\times 10^{-5} \text{ mol/g}$ オ2図 アミノ末端基量  $\times 10^{-5} \text{ mol/g}$